

대기질-강우산성도 관계식의 개발

Development of Relationship between Air Quality and Rain Acidity

구 자 공* 유 동 준*

Ja-Kong Koo, Dong-Joon You

Abstract

The simple and precise model for the estimation of rain acidity from the ambient air quality was developed using the theory of wet scrubber and the chemical equilibria of SO₂, CO₂, and H₂O system. From the measured mixing height, and from the developed relationship between NTU (=number of transfer units) and the concentration of SO₂(aq) in rain drops, the HTU (= height equivalent to one transfer unit, i.e. mass transfer resistance) was estimated, and validated with the field-measured data. In Seoul, Korea where the effect of SO₂ on rainfall acidity is as high as 84% and the average mixing height is 1 km, the average HTU of SO₂ system was found to be 191.5m.

The important parameters affecting HTU were identified as rainfall intensity and initial ambient concentration of SO₂, and their effects on the value of overall volumetric mass transfer coefficient were quantified.

1. 서 론

산업발전의 부산물인 대기오염물질 중에서 SO_x, NO_x 등이 대기중의 수증기에 용해되어, pH5.65 이하인 강우를 내리게 하는¹⁾²⁾ 산성강우 문제는 1952년 영국의 화학자 Smith가 관심을 갖기 시작한 이래³⁾ 오늘날 세계 각처의 공업화된 지역 등에서 상존하는 문제가 되었다. 우리나라에서도 산성강우 현상이 1970년 중반 이후 박재용(1975), 노재식(1982), 박봉규의(1983), 손동현의(1985), 이상권의(1985), 신응배의(1986) 등에 의해 여러차례 보고되고 있다.⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾

대기오염농도와 강우산성도의 관계에 대한 모델은 1970년대 초반이후 활발하게 연구되고 있

으며, 이는 크게 2가지로 분류할 수 있다.²⁾⁹⁾¹⁰⁾ 첫째, Liljestrand 등(1979)은 평형상수와 전하평형식(charge balance)을 이용한 평형모델(equilibrium model)을 제안하였는데, 이는 대기중의 오염물질과 강수입자(precipitation particles) 사이에 평형관계가 이루어 졌다고 가정하고 있다.²⁾ 둘째는, Hales(1972) 등이 제안한 물질전달모델(mass transfer model)로서, 각 강수입자가 대기오염물질을 흡수(absorption)하는 양을 시간과 위치의 함수로 나타내고, 이를 전체 빗방울(rain drop size)에 대해 적분 함으로써 강우산성도를 추정하고 있다.⁹⁾¹⁰⁾ 그런데, 평형모델은 정확성이 부족하고, 물질전달 모델의 경우는 계산이 복잡한 단점들이 있다.

* 한국과학기술원 토목공학과 : Dept. of Civil Engr., Korea Adv. Inst. of Sci. and Tech.

따라서, 본 연구에서는 비교적 정확하면서도 이용이 간편한 산성강우 모델의 개발을 추구하였는 바, 세정탑(wet scrubber)의 오염물질 제거현상과 빗방울에 의한 대기오염물질 흡수현상 사이의 유사성을 이용하여 모델을 개발하였다.

2. 모델의 개발

빗방울이 낙하하면서 대기중에 있는 오염물질을 흡수(absorption)하여, 비의 산성도를 유발하는 과정은 크게 2단계로 분류할 수 있다. 첫째는 물질전달과정으로서, 오염물질이 기체상으로부터 액체상으로 이동하는 단계이며, 둘째는 기체상으로 이동한 오염물질이 반응을 일으켜 산성화하는 단계로서, 이는 화학평형(chemical equilibrium)으로 해석되며, 전하평형식(charge balance)과 더불어 산성도를 추정할 수 있다.

2.1 혼합고(mixing height, MH)식의 유도

아래 그림은 빗방울에 의한 오염물질의 흡수현상을 단순화 한 것으로, 모델개발에 이용하였다.

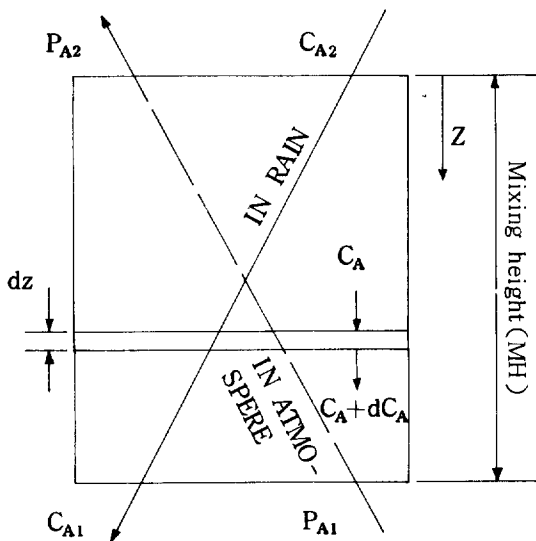


Fig.1 Absorption system of atmospheric pollutants.

기둥의 미소체적 ($s \cdot dz$, 단면적: s , 미소높이: dz)에 대한 물질수지(mass balance)를 세우면, [기체상태에서 오염물질A의 단위시간

당 mole 감소량] = [빗방울에서 오염물질A의 단위시간당 mole 증가량]이 되고, 이로부터식(1)을 쓸 수 있다.

$$N_A \cdot a \cdot (S \cdot dz) = S \cdot d(L'm C_A / C_T) \dots\dots(1)$$

여기에서,

- N_A : 단위면적당 오염물질A의 전달속도, 즉 Flux [$\text{moles/hr} \cdot \text{m}^2$]
- a : Mixing zone의 단위체적당 물질전달이 일어나는 빗방울의 표면적 [$1/\text{m}$]
- S : 물질전달을 고려하는 수평단면적 [m^2]
- $L'm$: 단위면적당 산성비의 molar flow rate [$\text{moles/hr} \cdot \text{m}^2$]
- C_A : 오염물질A의 빗물내 농도 [moles/ℓ]
- C_T : 산성비의 전체 물(mole)농도 [moles/ℓ]

그런데, L'_{sm} 를 단위면적당 순수비의 molar flow rate, 즉 강우강도($\text{moles/hr} \cdot \text{m}^2$)라 정의하고, 산성비에서 오염물질A의 물분율을 $\chi_A = C_A / C_T$ 라 하면, 식(1)에서 $d(L'm C_A / C_T)$ 는 $d\{(L'_{sm} \chi_A) / (1 - \chi_A)\}$ 가 된다. 그리고 저농도체계(dilute system)에서는 L'_{sm} 와 C_T 가 일정하므로, 식(1)은 다음과 같이 된다.

$$N_A \cdot a \cdot (S \cdot dz) = S \cdot L'_m dC_A / (C_T - C_A) \dots\dots(2)$$

식(2)에서, N_A 는 Fick's 제1법칙으로부터 아래와 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} N_A &= k_{OL} (C_A^* - C_A) \\ &= \frac{\hat{k}_{OL}}{(C_T - C_A^*)_{LM}} (C_A^* - C_A) \dots\dots(3) \end{aligned}$$

여기에서,

- k_{OL}, \hat{k}_{OL} : Overall mass transfer coefficient [$\ell/\text{hr} \cdot \text{m}^2$] [$\text{moles/hr} \cdot \text{m}^2$]
- C_A^* : 평형상태에서, 오염물질A의 빗물내 농도 [moles/ℓ]
- $(C_T - C_A^*)_{LM}$: $(C_T - C_A)$ 와 $(C_T - C_A^*)$ 의 logarithmic mean,

$$(C_T - C_A^*)_{LM} = \frac{(C_T - C_A) - (C_T - C_A^*)}{\ln[(C_T - C_A) / (C_T - C_A^*)]} \quad (4)$$

식(3)을 식(2)에 대입하고 적분하면,

$$\int_0^{MH} dz = \int_{CA2}^{CA1} \frac{L'_m}{k_{OL} \cdot a (C_T - C_A^*)_{LM}} \cdot \frac{(C_T - C_A^*)_{LM} dC_A}{(C_T - C_A)(C_A^* - C_A)} \dots\dots\dots(5)$$

여기에서,

MH : 혼합고 [m]

CA1 : 지상에서, 산성비내의 오염물질 A 농도 [moles/l]

CA2 : 구름층에서, 오염물질 A의 액체상 농도 [moles/l]

그런데, 식(5)에서 $L'_m / \{k_{OL} \cdot a (C_T - C_A^*)_{LM}\}$ 는 일정 (constant) 하므로 ¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ (이는 후에 있는 그림 3의 기울기이며, 일정 MH에서 constant 라는 것이 입증됨), 식(5)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$MH = \frac{L'_m}{k_{OL} \cdot a (C_T - C_A^*)_{LM}} \cdot \int_{CA2}^{CA1} \frac{(C_T - C_A^*)_{LM} dC_A}{(C_T - C_A)(C_A^* - C_A)} = HTU \cdot NTU \dots\dots\dots(6)$$

여기에서,

NTU : Number of Transfer Unit,

$$NTU = \int_{CA2}^{CA1} \frac{(C_T - C_A^*)_{LM} dC_A}{(C_T - C_A)(C_A^* - C_A)} \dots\dots(7)$$

HTU : Height equivalent to one transfer unit,

$$HTU = \frac{L'_m}{k_{OL} \cdot a (C_T - C_A^*)_{LM}} = \frac{L'_m}{\hat{k}_{OL} \cdot a} \dots\dots(8)$$

NTU 는 오염물질 농도에 크게 영향을 받으며, $(C_A^* - C_A)$ 가 감소할수록 또는 $(C_{A1} - C_{A2})$ 가 클수록 점차 증가하는 특성이 있다 (식(7)참조). 그리고, HTU 는 L'_m 가 감소하거나 $\hat{k}_{OL} \cdot a$ 가 증가할수록 감소하는 특성을 갖는다(식(8)참조).

이상에서 유도된 식(6)과 NTU 및 HTU의 정의는 모델개발의 중요개념으로 이용되고 있다.

2.2 NTU와 CA1의 관계식 유도

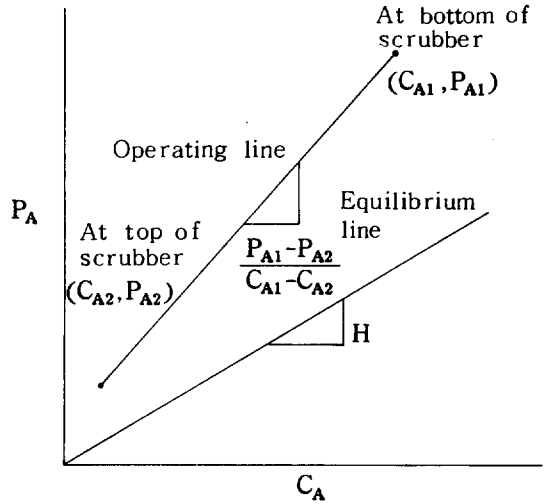


Fig.2 Operating and equilibrium lines

그림 2에 도식한 바와 같이, 비가 오기전의 액체상 및 기체상 오염물질농도인 (C_{A2}, P_{A1}) 과 비온후의 농도 (C_{A1}, P_{A2}) 를 가지고 세정탑 이론에 적용하기 위하여 변환을 하였다. 즉 (C_{A1}, P_{A1}) (C_{A2}, P_{A2}) 로부터 운영선 (operating line) 을 결정할 수 있고, 고려하고자 하는 오염물질에 대한 헨리상수(H)로부터 평형선 (equilibrium line) 을 알 수 있다. 그런데, 저농도체계 (dilute system)에서는 두선을 직선식 형태로 가정할 수 있으므로, 두 직선식과 NTU의 정의로부터 NTU와 CA1의 관계식을 유도하였다.

저농도체계에서, $(C_T - C_A)$ 와 $(C_T - C_A^*)$ 의 산술평균과 log평균은 거의 일치하므로(이를 예시하기 위해 C_A 와 C_A^* 를 각각 전형적인 값인 5×10^{-5} moles/l, 4×10^{-4} moles/l라 하면 산술평균과 log평균은 모두 55.6 moles/l의 값을 가짐을 알 수 있다.), 아래와 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$(C_T - C_A^*)_{LM} = \{(C_T - C_A) + (C_T - C_A^*)\} / 2 \dots\dots\dots(9)$$

이제, 식(9)를 식(7)에 대입하고 적분하여 정리를 계속하면 아래와 같다.

$$\begin{aligned}
 NTU &= \int_{CA2}^{CA1} \frac{(C_T - C_A) + (C_T - C_A^*)}{2} \cdot \frac{dC_A}{(C_T - C_A)(C_A^* - C_A)} \\
 &= \int_{CA2}^{CA1} \frac{1}{C_A^* - C_A} \cdot \left\{ 1 + \frac{C_A^* - C_A}{2(C_T - C_A)} \right\} dC_A \\
 &= \int_{CA1}^{CA2} \frac{dC_A}{C_A - C_A^*} + \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{C_T - C_{A1}}{C_T - C_{A2}} \dots \dots \dots (10)
 \end{aligned}$$

그런데, 저농도체계에서는 $(C_T - C_{A1}) \approx (C_T - C_{A2})$ 이므로 식(10)의 두번째 항은 무시할 수 있다(즉, $\theta_n 1 = 0$). 따라서 NTU는 다음과 같이 간단히 표현된다.

$$NTU = \int_{CA1}^{CA2} \frac{dC_A}{C_A - C_A^*} \dots \dots \dots (11)$$

또한, system이 헨리의 법칙을 만족하면,

$$P_A = H \cdot C_A^* \dots \dots \dots (12)$$

그리고, 운영선(operating line)은 $(C_{A1}, P_{A1}), (C_{A2}, P_{A2})$ 로부터 다음과 같이 표현된다.

$$P_A = \left\{ \frac{(P_{A1} - P_{A2})}{(C_{A1} - C_{A2})} \right\} \cdot (C_A - C_{A1}) + P_{A1} \dots \dots \dots (13)$$

이제 식(13)을 식(12)에 대입하고, 흡수계수 $\xi = (P_{A1} - P_{A2}) / \{H(C_{A1} - C_{A2})\}$ 라 정의하면,

$$C_A - C_A^* = (1 - \xi) C_A + \xi C_{A1} - (P_{A1}/H) \dots \dots \dots (14)$$

식(14)를 식(11)에 대입하여 정리하면, NTU와 C_{A1} 의 관계식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 NTU &= \frac{1}{1 - \xi} \cdot \ln \left\{ \left(\frac{C_{A2} - (P_{A1}/H)}{C_{A1} - (P_{A1}/H)} \right) + \xi \right\} \dots \dots \dots (15)
 \end{aligned}$$

여기에서,

P_{A1} : 비오기 직전, 오염물질 A의 대기질 농도 [ppmv]

P_{A2} : 비온 직후, 오염물질 A의 대기질 농도 [ppmv]

이상에서 유도된 NTU와 C_{A1} 의 관계식 (15)는 모델의 기본식으로 이용된다.

2.3 오염물질의 대기농도(P_{A1})에서 빗물 내의 농도(C_{A1}) 계산

비오기전 대기질농도가 P_{A1} 인 지역에 일정강우강도의 비가 내린다고 가정하고, 앞에서 유도된 식(6)과 (15)를 이용하여 빗물의 오염물질농도인 C_{A1} 을 구한다.

먼저, 기상자료로부터 L'_m 와, 측정대기질에서 P_{A1} 을 안다고 할때, 후의 그림 4에서 $\hat{k}_{OL} \cdot a$ 를 읽을 수 있고, 식(8)을 이용하여 HTU를 계산한다. 다음에 그 지역의 혼합고를 측정하여, 식(6)으로부터 NTU(=MH/HTU)를 계산한다. 일단 NTU가 알려지면 식(15)에서 C_{A1} 을 계산할 수 있다.

이때, P_{A1} 은 대기질 측정장치로 실측하고, C_{A2} 는 무시할 정도라고 가정하며, P_{A2} 는 P_{A1} 의 향으로 표현한다.

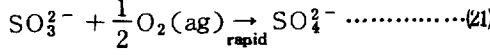
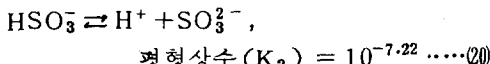
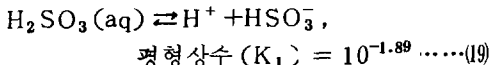
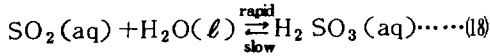
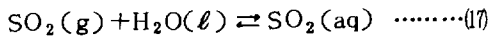
$$\begin{aligned}
 P_{A2} &= (P_{A1} - HC_{A1}) \cdot \text{Exp} \left[1/L'_m \cdot \hat{k}_{OL} \cdot a \cdot C_T \cdot MH \right] \dots \dots (16)
 \end{aligned}$$

2.4 빗방울(raindrop) 내에서의 SO₂ 화학 평형

본 절에서는 빗방울 내에서 SO₂(aq)가 산성화될 때 생성되는 [HSO₃⁻] 또는 [SO₄²⁻]와 [H⁺] 사이의 관계식을 유도 하였으며, 이식은 비의 산성도 추정에 이용한다.

대기중에 방출된 오염 물질 중에서, SO₂, NO₂, Cl 등은 대기중 수증기에 용해되어 H₂SO₄, HNO₃, HCl 등의 산을 형성함으로써 비의 PH를 떨어뜨리는데, 그 기여정도는 우리나라에서 SO₂가 84%, NO₂가 8%, 그리고 Cl이 8%로 보고되었다.⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 강우의 산성화가 주로 SO₂에 기인한다고 보고, 현 단계에서는 오염 물질 중에서 SO₂만을 고려하여 모델화하였다.

H₂O(ℓ) 내에서 SO₂(aq)의 산성화 과정은 다음과 같이 알려져 있다.²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾



반응식 (18)에서, SO₂(aq)는 H₂O(ℓ)와 순간적으로 반응하여 모두 H₂SO₃(aq)로 변하므로, [SO₂(aq)] = [H₂SO₃(aq)]라 할 수 있다.¹⁶⁾ 따라서, 반응식 (19)에서 [HSO₃⁻]는 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$[\text{HSO}_3^-] = K_1 [\text{SO}_2(\text{aq})] / [\text{H}^+] \quad \dots\dots(22)$$

그리고, 반응식 (21)은 급속 비가역 반응(rapid irreversible reaction)이므로, 반응식 (20)에서 형성된 SO₃²⁻는 O₂(aq)와 급속히 반응하여 SO₄²⁻로 변한다. 따라서 [SO₄²⁻]는 아래와 같이 표현한다.

$$[\text{SO}_4^{2-}] = K_1 K_2 [\text{SO}_2(\text{aq})] / [\text{H}^+]^2 \quad \dots\dots(23)$$

위의 식(22)와 (23)은 다음절의 전하평형식에 대입되어 pH추정에 사용된다.

2.5 전하평형을 이용한 비의 pH추정

SO₂-H₂O-CO₂ system에서, 전하평형식은 다음과 같이 쓸 수 있다.²⁾

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \dots\dots(24)$$

식(22)와 (23) 그리고 탄산평형계(carbonate system)를 이용하여 식(24)를 [H⁺]의 항으로 정리하면, 전하평형식은 다음과 같이 된다.

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{H}^+] + K_1 [\text{SO}_2(\text{aq})] / [\text{H}^+] + 2K_1 K_2 [\text{SO}_2(\text{aq})] / [\text{H}^+]^2 + K_H K_{a1} P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+] + 2K_H K_{a1} K_{a2} P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2 \quad \dots\dots(25)$$

여기서, [SO₂(aq)]는 대기중 SO₂ 농도 (P_{SO₂})가 알려졌을 때 식(15)로부터 구할 수 있고 대기의 CO₂ 농도(P_{CO₂})는 320ppm으로 알려져 있으므로, 식(25)를 이용하여 비의 산성도를 추정할 수 있다.

3. 실측 data를 이용한 $\hat{k}_{OL} \cdot a$ 의 추정 및 검증

3.1 사용 data

서울시 4개지점(쌍문동, 불광동, 반포동, 구의동)에서, 1985년 9, 10, 11월중 비온 날에 측정된 data를 개발된 모델에 사용하여 SO₂의 $\hat{k}_{OL} \cdot a$ 를 추정하였다.

먼저, 비오기 전, 후의 대기중 SO₂ 농도는, 환경청 대기오염 자동측정소에서 측정된 비온날의 매시간별 SO₂ data로부터 구했다. 강우 직전의 농도를 P(SO₂)₁이라 하고, 강우 종료 직후의 농도를 P(SO₂)₂라 하였다. 그리고 빗물의 SO₂(aq)는 한국과학기술원 환경공학 연구실에서 같은 기간동안에 측정한⁷⁾ [SO₄²⁻]와 [H⁺]를 반응식 (17)~(21)에 대입하여 구할 수 있었다. 또한 L_m'는 강우강도를 moles/m²·hr로 단위환산하여 이용하였고, 혼합고(MH)는 평균혼합고인 1,000m(혼합고는 여름에 최소 700m, 겨울에 최대로서 1,400m이다)를 이용하였다.

3.2 SO₂의 $\hat{k}_{OL} \cdot a$ 추정과 주요 영향인자의 고찰

앞절의 사용 data를 식(6), (8) 그리고 식(15)에 대입, 정리하여 $\hat{k}_{OL} \cdot a$ 를 추정하였으며, 그 결과를 그림 3에 도식화하였다.

Data의 부족으로 총 분량의 2/3는 $\hat{k}_{OL} \cdot a$ 추정에 사용하였고, 모델의 검증은 나머지 1/3을 이용하였다. 그리고 예측된 산성도와 실측 data는 90%정도 일치하였다.

그림 3에 나타난 바와같이 유효물질전달계수($\hat{k}_{OL} \cdot a$)는 강우강도(L_m'의 증가에 따라 증가하며, 이때 기울기는 HTU, 즉 물질전달저항도가 된다. 또한, 혼합고(MH)가 일정하다면 평균 HTU도 일정하게 되어, MH가 1,000m일 때 SO₂의 평균 HTU는 191.5m이었다.

그리고, 그림 4에서 L_m'와 $\hat{k}_{OL} \cdot a$ 사이의 관

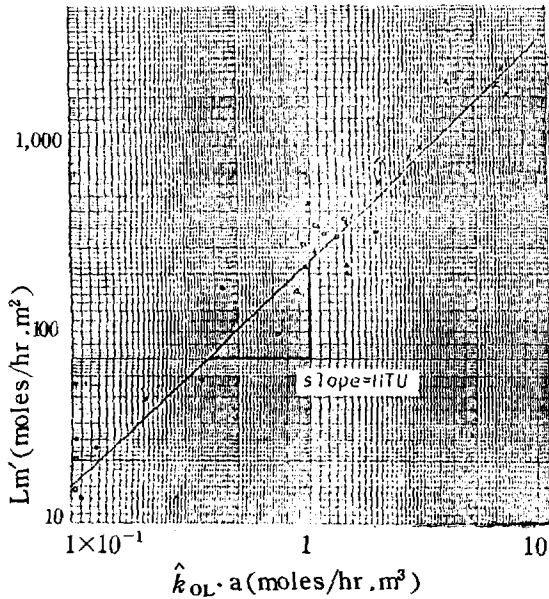


Fig. 3 Rainfall intensity(Lm') vs. overall volumetric mass transfer coefficient($\hat{k}_{OL} \cdot a$).

계는 대기중 SO_2 농도(P_{SO_2})의 범위에 따라 차이가 나며, 만일 혼합고(MH)와 $SO_2(aq)$ 의 값이 일정하다면 P_{SO_2} 가 증가함에 따라 HTU는 증가하는 경향을 보여준다.

4. 결 론

1. 서울에서 SO_2 system의 평균 HTU는, 혼합고(MH)가 1,000m일 때, 191.5m이다.

2. SO_2 의 유효물질전달계수($\hat{k}_{OL} \cdot a$)는 강우강도(L_m')가 증가함에 따라 증가하며, HTU는 대기중 SO_2 농도(P_{SO_2})의 증가에 따라 다소 증가한다.

3. 개발된 모델은 대기의 SO_2 농도로부터 강우의 산성도를 추정할 수 있으므로, 산성비 관리 및 허용대기질 추정 등에 유용하게 사용될 수 있으리라 사료된다.

4. 모델의 개발과 더불어 현재 진행중인 연구 사항들은, 혼합고(MH) 변화의 영향, 평형모델과의 비교, 그리고 부가적인 NO_2 , Cl 등의 고

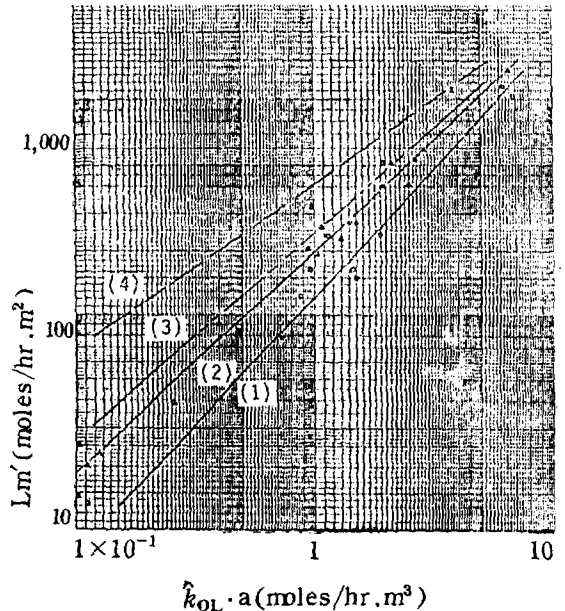


Fig. 4 Effect of ambient SO_2 concentration on HTU.

Line	P_{SO_2} (ppb)	HTU (m)
(1)	< 50	178.94
(2)	50-150	212.77
(3)	150-250	230.77
(4)	> 250	292.31

려이다.

끝으로 자료 이용에 협조를 주신 환경청 대기보전국 조병환 국장님과 대기제도과 과장님 이하 직원여러분, 또한 한국과학기술원 환경공학 연구실의 신용배 실장님과 안규홍박사님, 이상권, 송동용 연구원, 그리고 모델개발에 조언을 아끼지 않으신 국립환경연구소의 나진균, 이석조 연구관님에게 심심한 사의를 표합니다.

이 논문은 峨山社會福祉事業財團의 1985年度 研究費 支援에 의하여 研究되었음.

(原稿接收 '86.10.20)

참 고 문 헌

1. Tanner R.L. et al., (1981), Acidity of Atmospheric aerosols, ES & T, 15, 10, 1150-1152

2. Liljestrand H.M, (1979), Atmospheric transport of acidity in southern California by wet and dry mechanisms, ph.D. Degree Thesis.
3. Cowling E.B., (1982), Acid precipitation in historical perspective, *ES & T*, 16, 1, 110A-123A.
4. 박재용, (1975), 우수의 세균오염도 조사, *환경위생학회지*, 2, 1, 21-24.
5. 노재식, (1982), 서울 북동지역에 내린 강수물의 산도에 관하여, *환경보전협회지*, 3, 1, 1-12.
6. 박봉규, 이인숙, 최형선, (1983), 서울시에서의 산성강우에 관한 연구, *이화여대 생활과학 연구원 논총*, 32, 137-142.
7. 신응배, 안규홍, 이상권, (1986), 산성비 연구: 서울시를 중심으로, *KAIST 연구보고서*.
8. 손동현, 양성철, (1985), 서울시의 산성물질 강하현상에 관한 연구, *대기보전협회지*, 1, 1, 33-41.
9. Hales J.M., (1972), Fundamentals of the theory of gas scavenging by rain, *Atm. Env.*, 6, 635-659.
10. Overton J.H et al., (1979), Production of sulfate in rain and raindrop in polluted atmosphere, *Atm. Env.* 13, 335-367.
11. Skelland A.H.P., (1974), *Diffusional Mass Transfer*, Ch 4, John Wiley & Sons.
12. Perry R.H., (1984), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th ed, section 14, McGraw-Hill.
13. Treybal R.E., (1968), *Mass Transfer Operations*, ch 8, McGraw-Hill.
14. Wark K. & Warner C.F., (1981), *Air Pollution; Its origin and control*, ch 6, Harper & Row.
15. Heicklen J., (1976), *Atmospheric Chemistry*, 331-366, Academic press.
16. Spedding D.J, (1974), *Oxford Chemistry series ; Air Pollution*, 32-46, Clarendon Press.
17. 김희강, (1986), 대기중 황산염의 생성 메카니즘, *공해와 대책*, 17, 2, 66-71.